

## 理論・計算分子科学研究部門

藤田 貴敏（特任准教授（若手独立フェロー））（2016年4月1日着任）

A-1) 専門領域：理論化学，計算物質科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機分子集合体のための高精度電子状態理論の開発
- b) 有機／有機界面の電荷移動状態の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 大規模分子集合体に対する高精度電子状態理論の確立を目指して，フラグメント分子軌道法と GW/Bethe-Salpeter 方程式（GW/BSE）法を組み合わせた計算手法の開発を行った。GW/BSE 法は誘電関数を第一原理的に考慮しつつ，軌道エネルギーや励起エネルギーを計算できる手法であり，比較的 low 計算コストで信頼性の高い結果が得られる。本研究では，FMO 法の枠組みで分子集合体の誘電関数を効率良く計算する手法を提案し，Coulomb hole plus screened exchange（COHSEX）法に基づいた FMO-COHSEX 法の開発を行った。開発した手法をペントセン薄膜へと応用して，薄膜中のペントセン分子の軌道エネルギーの解析を行った。従来の FMO 法である electrostatic embedding の枠組みでの Hartree-Fock 法や密度汎関数法では，HOMO-LUMO gap が固体中で減少する gap renormalization の効果を正しく記述できないということがわかった。一方，新しく開発した FMO-COHSEX 法では，分子環境に応じて HOMO-LUMO gap が変化する効果を正しく記述することができた。本計算手法は，不均一環境にある分子集合体の取り扱いに適しているため，有機トランジスタや有機／有機界面などの有機デバイス系の電子状態計算に有用である。
- b) 有機太陽電池系のペントセン／C<sub>60</sub> 界面の電荷移動励起状態の解析を行った。界面電荷移動状態は電荷分離・電荷再結合の中間状態に関与することから，有機光デバイス系のエネルギー変換過程において重要な役割を担う。本研究では FMO 法と Quantum mechanics/molecular mechanics（QM/MM）法を組み合わせ，界面付近のおよそ 50 分子を量子的に扱い，周囲の分子は外部電荷として取り扱った電子状態系計算を行った。FMO 法に基づいた励起状態法を適用したところ，最低準位の電荷移動状態のエネルギーは実験値とよく一致していることが分かった。また，電子-正孔距離や励起子の非局在化の度合いなどの量を導入して励起状態のダイアグラムを解析した。低エネルギー領域の局在電荷移動状態と，高エネルギー側の電子・正孔波動関数が広がった非局在電荷移動状態が混在することがわかった。さらに，ペントセン吸収領域（1.5-2.0 eV）では，ペントセンの励起状態と電荷移動状態の混成が起き，電子波動関数がペントセン・C<sub>60</sub> 両方に広がった電荷移動状態を形成することがわかった。電子ドナー／電子アクセプター両方に広がった電子波動関数は長距離電荷移動を引き起こすことが考えられる。

B-1) 学術論文

**T. FUJITA and Y. NOGUCHI**, "Development of the Fragment-Based COHSEX Method for Large and Complex Molecular Systems," *Phys. Rev. B* **98**, 205140 (10 pages) (2018).

**T. FUJITA, MD. K. ALAM and T. HOSHI**, “Thousand-Atom Ab Initio Calculations of Excited States at Organic/Organic Interfaces: Toward First-Principles Investigations of Charge Photogeneration,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 26443–26452 (2018).

**T. FUJITA and Y. MOCHIZUKI**, “Development of the Fragment Molecular Orbital Method for Calculating Nonlocal Excitations in Large Molecular Systems,” *J. Phys. Chem. A* **122**, 3886–3898 (2018).

B-4) 招待講演

**T. FUJITA**, “Developments and Applications of Fragment Molecular Orbital Method for Organic Optoelectronic Materials,” The 8<sup>th</sup> NTChemWorkshop, FUKURACIA Tokyo station, Tokyo (Japan), March 2018.

**T. FUJITA**, “Exciton Dynamics in Organic Optoelectronic Materials,” International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, Sokhalay Angkor Resort & Spa, Siem Reap (Cambodia), March 2018.

**T. FUJITA**, “An Ab Initio Investigation of Charge-Transfer Excited States at Pentacene/C<sub>60</sub> Interface,” 1<sup>st</sup> UJN-IMS-SKKU Symposium on Chemistry and Materials, Jinan University, Jinan (China), August 2018.

藤田貴敏, 「第一原理計算による高移動度有機半導体の励起状態の解析」, 名古屋国際会議場, 名古屋 (日本), 2018年9月.

C) 研究活動の課題と展望

今後はFMO-GW/BSE法の開発を進めて、有機材料系の光電子物性についての信頼性の高い計算手法の確立を目指す。現状の実装はCOHSEX近似に基づいているため、動的遮蔽の取り込みは必須である。さらに、電子励起状態を計算するためには、BSE法と組み合わせる必要がある。計算手法の開発を進めて有機光デバイス系へ応用することにより、励起状態を形成する電子・正孔波動関数の拡がり・分極エネルギー・励起子束縛エネルギー・吸収スペクトルなどに関して解析を行う。さらに、波束ダイナミクス法と組み合わせることにより、エネルギー変換過程の実時間量子ダイナミクスへと展開していく。